

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 78100770.3

(51) Int. Cl.² **G 05 D 21/02**
C 01 B 17/90, G 01 N 27/56

(22) Anmeldetag: 28.08.78

(30) Priorität: 08.09.77 DE 2740405

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 04.04.79 Patentblatt 79/7

(84) Benannte Vertragsstaaten:
 DE FR GB

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

(72) Erfinder: **Bodenbenner, Kurt, Dr.**
Hermann-Kaiser-Strasse 4
D-6200 Wiesbaden(DE)

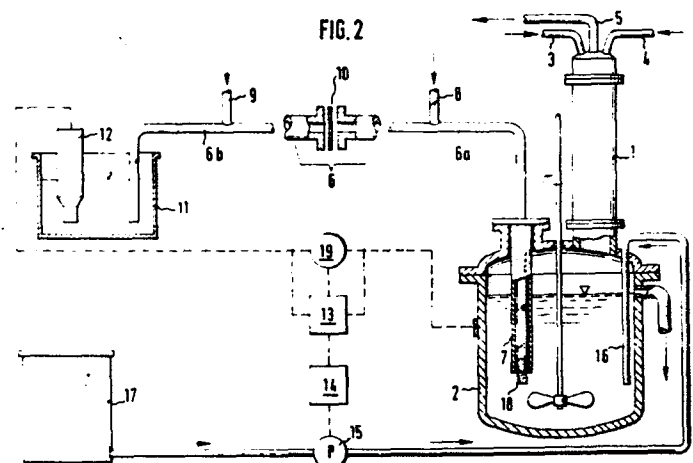
(72) Erfinder: **Cramer, Jürgen, Dr.**
Bergstrasse 27
D-6239 Eppstein/Taunus(DE)

(72) Erfinder: **Müller, Gerhard, Dipl.-Ing.**
Feldbergstrasse 76
D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)

(72) Erfinder: **von Plessen, Helmold, Dr.**
Unter den Kastanien 32a
D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)

(54) **Vorrichtung zum Bestimmen des Redoxpotentials beim Regenerieren von verunreinigter wasserhaltiger Abfallschwefelsäure in Pauling-Apparaturen.**

(57) Bei einer Vorrichtung zum Bestimmen des Redoxpotentials des Kesselinhaltes und zum Regeln der Zugabe von Oxidationsmitteln beim Regenerieren von Abfallschwefelsäure in Pauling-Apparaturen ist der Siedekessel (2) der Pauling-Apparatur, der eine Elektrode bildet, mittels einer elektrischen Brücke (6) mit einer Bezugselektrode (12) verbunden. Zur räumlichen Trennung der beiden Elektroden ist in der Brücke (6) eine Kationenaustauschermembran (10) angeordnet. Ferner kann die Brücke (6) mit Einlaßöffnungen (8) für Schwefelsäure und (9) für Kaliumchloridlösung versehen sein. Die Membran (10) befindet sich zwischen den beiden Öffnungen (8, 9).



- 1 -

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT HOE 77/F 177

DPh.HS/wö

Vorrichtung zum Bestimmen des Redoxpotentials beim Regenerieren von verunreinigter wasserhaltiger Abfallschwefelsäure in Pauling-Apparaturen

Gegenstand der Erfindung ist eine Vorrichtung zum Bestimmen des Redoxpotentials des Kesselinhaltes und zum Regeln der Zugabe von Oxidationsmittel beim Regenerieren von verunreinigter, wasserhaltiger Abfallschwefelsäure in

5 Pauling-Apparaturen.

Bei manchen chemischen Prozessen entsteht eine Schwefelsäure als Abfallprodukt, die neben Wasser organische Bestandteile, Mineralsalze, Chlorwasserstoff, Salpetersäure

10 und andere Verunreinigungen enthalten kann. Solche Abfallsäure mit 70 - 90 % H_2SO_4 kann nach dem von H. Pauling im Deutschen Patent Nr. 299 774 beschriebenen Verfahren regeneriert werden. Dabei wird die Abfallschwefelsäure einer Abtriebssäule zugeführt, die auf einen als Destillationsblase dienenden Kessel aus grauem Gußeisen montiert

15 ist. Der mit Gas oder Mineralöl befeuerte Kessel ist mit siedender konzentrierter Schwefelsäure gefüllt, die ent-

sprechend dem Zufluß an verunreinigter Säure abgezogen und gekühlt wird. Der mit einem langsam laufenden Rührer versehene Pauling-Kessel wirken als Rührkesselreaktor mit vollständiger Rückvermischung. Das in der Abfallsäure
5 enthaltene Wasser verläßt die Abtriebssäule in Form von etwa 130° bis 150°C heißen Brüden.

Die als Destillationsblase dienenden Kessel und ihre Deckel werden aus lamellarem Grauguß mit perlitischem
10 Gefüge angefertigt. Untersuchungen des Gußeisens zeigten Graphitstrukturen A3 bis C3 nach ASTM in perlitischem Gefüge und die Zusammensetzung C 2,9 bis 3,5 %; Si 1,6 bis 1,9 %; P 0,2 bis 0,6 %; S 0,1 bis 0,15 %; Mn 0,35 bis 0,65 %; Cr 0,05 bis 0,2 %; Ni 0,04 bis 0,08 %; Cu 0,07 bis
15 0,1 %; Al 0,03 %; Rest Eisen und die bei Gußeisen üblichen Verunreinigungen. Ausführliche Beschreibungen des Pauling-Verfahrens sind bekannt aus: P. Parrish, Trans. Inst. Chem. Engrs. 19 (1941), 1-24.
F. Rumford, Chem. Eng. Materials, London 1954, 57-75, BIOS
20 Final Report No. 243, FIAT Final Report No. 1187, Film K-18.

Die bei der Ausübung des Verfahrens auftretende Korrosion der Graugußkessel durch siedende konzentrierte Schwefelsäure wurde von E. Maahn (Brit. Corros. J. 1966, Bd. 1, S.
25 350) untersucht. Die Korrosion ist abhängig vom Korrosionspotential des grauen Gußeisens gegenüber der heißen Schwefelsäure. Bei geeigneter Führung des Prozesses wird das Gußeisen in der siedenden konzentrierten Schwefelsäure
30 passiviert, es bedeckt sich mit einer dünnen Schicht von Eisen (III)-Salzen, so daß der Korrosionsverlust bis etwa 1 cm/Jahr beträgt. Enthält die Säure reduzierend wirkende Bestandteile, beispielsweise organische Verunreinigungen, so wird die Passivierung des Kesselmaterials erschwert und
35 es tritt verstärkte Korrosion ein. Zur Vermeidung dieses Nachteils kann der Schwefelsäure ein Oxidationsmittel, z.B. Salpetersäure oder Nitrosylschwefelsäure zugemischt werden. Als starkes Oxidationsmittel erhöht HNO_3 das

Redoxpotential des Kesselinhaltes und beschleunigt den Abbau der organischen Bestandteile, so daß dieser mit technisch befriedigender Geschwindigkeit abläuft (Figur 1;

- Einsatz I Pro 1 kg H_2SO_4 4 g Phthalsäureanhydrid
- 5 II " 1 kg H_2SO_4 4 g Phthalsäureanhydrid u.
2,0 g $CuSO_4$ x 5 H_2O +
1,0 g $FeSO_4$ x 7 H_2O
- III " 1 kg H_2SO_4 4 g Phthalsäureanhydrid u.
2,51 g HNO_3 100 %
- 10 IV " 1 kg H_2SO_4 4 g Phthalsäureanhydrid u.
5,1 g HNO_3 100 %
- V " 1 kg H_2SO_4 4 g Phthalsäureanhydrid u.
6,9 g $NaNO_3$)

- 15 So wurde beispielsweise bei Einspeisung von 600 l/h einer 70 %igen Abfallschwefelsäure mit 0,04 - 0,05 % Kohlenstoffgehalt in einen technischen Pauling-Apparat ohne HNO_3 ein Potential von 930 mV gegen gesättigte Kalomel-Elektrode gemessen, während unter Zugabe von 2,2 kg Salpetersäure/h, gerechnet als 100 %ige Salpetersäure, 1000 mV
- 20 bestimmt wurden.

- Als Abtriebssäule wird eine speziell gestaltete Glockenbodenkolonne aus Siliziumguß verwendet. Es können aber auch
- 25 Füllkörperkolonnen angewendet werden, wenn organisch verunreinigte Abfallschwefelsäure zur Bildung kohlenstoffhaltiger Abscheidungen in der Abtriebssäule neigt. Diese müssen dann bereits teilweise in der Abtriebssäule oxidiert werden. Passiert dagegen organisch verunreinigte
- 30 Abfallschwefelsäure die Abtriebssäule ohne Abscheidungen, so können die kohlenstoffhaltigen Bestandteile im Kessel oxidiert werden.

- Die Anwendung von Salpetersäure als Hilfsmittel bei der
- 35 Aufarbeitung von Abfallschwefelsäure in Pauling-Apparaten kann aber Schwierigkeiten mit sich bringen. Enthält die Schwefelsäure nitrierbare organische Substanzen, beispielsweise bestimmte aromatische Amine, so können entste-

hende nitrierte Verbindungen in unerwünschter Weise flüchtig oder schwierig abzubauen sein. Auch können derartige Nitroverbindungen in manchen Fällen ein Arbeitsrisiko ergeben. Ein Teil der zugesetzten Salpetersäure kann ferner
 5 mit Schwefelsäure unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure reagieren, die als beständige Verbindung in der heißen Schwefelsäure enthalten bleibt. Technischen Aufwand erfordert auch die Beseitigung nitroser Gase, die sich bei der Umsetzung von Salpetersäure bilden. Die Kostspieligkeit
 10 von Salpetersäure ist gleichfalls von Bedeutung.

Für die einwandfreie Führung des Prozesses ist es daher erforderlich, den Einsatz von Salpetersäure so gering wie möglich zu halten. Es bestand deshalb die Aufgabe, eine
 15 Vorrichtung zu schaffen, mit der der Einsatz der Salpetersäure so geregelt werden kann, daß die für die Zwecke der Oxidation der organischen Verunreinigungen der Abfall-schwefelsäure sowie des Korrosionsschutzes gerade ausreichende Menge zudosiert wird.

20 Die Aufgabe wird durch eine Vorrichtung zum Bestimmen des Redoxpotentials des Kesselinhaltes und zum Regeln der Zugabe von Oxidationsmittel beim Regenerieren von verunreinigter, wasserhaltiger Abfallschwefelsäure in Pauling-Apparaturen gefunden, die dadurch gekennzeichnet ist, daß
 25 der Siedekessel der Pauling-Appartur eine Elektrode bildet und mittels einer elektrischen Brücke mit einer Bezugselektrode verbunden ist, wobei zur räumlichen Trennung der beiden Elektroden in der elektrischen Brücke eine Kationenaustauschermembran angeordnet ist. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, in die elektrische Brücke Schwefelsäure auf der Kesselseite und Kaliumchloridlösung auf der Bezugselektroden-
 30 seite einzudosieren und die Kationenaustauschermembran zwischen diesen Dosiereinlaßöffnungen anzuordnen.
 35 Als Bezugselektrode eignet sich eine Kalomel-Elektrode. Das zwischen Kesselwand und Bezugselektrode gemessene Potential wird in bekannter Weise einem Regler aufgegeben, mit dem eine Dosiervorrichtung, beispielsweise ein Ventil

oder eine Dosierpumpe für die Zugabe des Oxidationsmittels in den Kessel gesteuert wird.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung wird im Folgenden anhand
5 der Figur 2 in der sie schematisch und beispielsweise
abgebildet ist, näher erläutert.

Auf dem Siedekessel 2 der Pauling-Apparatur, der eine Elektrode bildet, ist die Abtriebssäule 1 aufgesetzt.
10 Abfallschwefelsäure und gegebenenfalls Salpetersäure werden über Leitungen 3 bzw. 4 der Abtriebssäule 1 zugeführt, die Brüden über Leitung 5 abgeführt. In den Siedekessel 2 ragt der Schenkel 6 a der elektrischen Brücke 6. Im Siedekessel 2 ist der Schenkel 6a durch ein Schutzrohr 7,
15 z.B. aus Silicium-Guß gegen die Flüssigkeitsbewegung im Kessel geschützt. Um den Eintritt von Eisensulfatkristallen aus dem siedenden Kesselinhalt in den Schwefelsäure gefüllten Schenkel 6a zu verhindern, kann der Schenkel 6a mit grobporigem, schwefelsäurebeständigem Material
20 18, z.B. Frittenglas vom Typ A1 oder grobem Quarzsand, verschlossen sein. Das Problem kann aber auch durch Ausziehen des Schenkelendes zu einer Kapillaren gelöst werden. Der Schenkel 6a ist ferner mit einem Einlaß 8 für Schwefelsäure versehen. Der Schenkel 6b der elektrischen
25 Brücke 6 ist mit einem Einlaß 9 für gesättigte Kaliumchloridlösung versehen und durch eine Kationenaustauschmembran 10 vom Schenkel 6a getrennt. Als Kationenaustauschmembran eignen sich die unter dem Namen Nafion^(R) XR 170 bekannt gewordenen Membranen der Fa. E.I. Du Pont de Nemours und Co. Diese Membranen werden durch Polymerisation von Tetrafluoräthylen C_2F_4 und (2.2.1-Trifluoräthylen)-(2'2'1'1'-tetrafluor-2'-sulfo)-äthyläther $CF_2 = CF-OCF_2-CF_2SO_3H$ hergestellt. Der Schenkel 6b der elektrischen Brücke 6 taucht in das Einstellgefäß 11 der
35 Bezugselektrode 12, das bei Verwendung einer Kalomel-Elektrode mit gesättigter Kaliumchloridlösung gefüllt ist. Das zwischen Bezugselektrode 12 und Kessel 2 gemessene Potential wird über einen Potentialschreiber 13 einem

- Regler 14 aufgegeben und dort mit einem vorgegebenen Potential verglichen. Der Regler 14 steuert eine Salpetersäurepumpe 15, die Salpetersäure vom Vorratsgefäß 17 über ein Tauchrohr 16 in den Pauling-Kessel 2 einspeist.
- 5 Wird gleichzeitig in bekannter Weise ein Gemisch von Abfallschwefelsäure und Salpetersäure der Abtriebssäule 1 aufgegeben, so verringert sich die durch das Tauchrohr 16 in den Kessel 2 eingespeiste Menge Salpetersäure, da die Regelung die durch die Abtriebssäule hindurch in den
- 10 Kessel gelangenden Anteile Salpetersäure berücksichtigt. Ähnlich gestaltet sich das Verfahren, wenn der Abfallschwefelsäure gemäß der deutschen Patentanmeldung 2 616 768 Nitrosylschwefelsäure NOHSO_4 zugemischt wird.
- 15 Mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung kann besonders gut eine Pauling-Apparatur betrieben werden, in der organisch belastete Abfallschwefelsäure beispielsweise aus der Herstellung von Farben und Farbvorprodukten aufbereitet wird.

20

Beispiel 1

- Es wurde eine Pauling-Apparatur aus ^(R)Duran Glas benutzt. Der elektrisch beheizte Siedekessel fasste ein
- 25 Flüssigkeitsvolumen von etwa 3 l. Mit Schliffverbindungen waren auf den Siedekessel folgende Apparateteile gesetzt: eine 40 cm lange Glaskolonne, gefüllt mit 4 mm Glaswedeln als Abtriebssäule,
- ein 25 cm langer Stab aus lamellarem Grauguß mit perlitischem Gefüge als Arbeitselektrode,
- 30 ein langsam umlaufender, elektrisch angetriebener Rührer, die elektrische Brücke,
- das Tauchrohr für Salpetersäure,
- ein Thermometer.
- 35 Die Antriebssäule trug einen Claisenaufsatz mit anschließendem absteigenden Kühler und Vorlage. Mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe konnte in der Apparatur ein definierter schwacher Unterdruck aufrechterhalten werden. Die elek-

trische Brücke bestand aus ^(R)Duran Glasrohr mit einer dazwischen geschalteten Kationenaustauschermembran aus Nafion^(R) XR 170. Die Schenkel der Brücke waren mit konzentriereter Schwefelsäure bzw. gesättigter Kaliumchloridlösung gefüllt. Der mit Kaliumchloridlösung gefüllte Schenkel tauchte in das Standgefäß einer gesättigten Kalomel-Elektrode. Arbeits- und Bezugselektrode waren über ein handelsübliches, hochohmiges Spannungsmeßgerät 19 miteinander verbunden. Daran schloß sich in bekannter Weise ein Regler mit Digitalanzeige für den Betrieb der Salpetersäurepumpe an. Diese Pumpe förderte ein Gemisch von 90 % Salpetersäure und 10 % Schwefelsäure durch das Tauchrohr in den Siedekessel, aus dem die farblose konzentrierte, etwa 96 %ige Schwefelsäure über einen U-förmigen Auslauf kontinuierlich abgezogen wurde. Mit Hilfe von zwei weiteren Pumpen wurde die 70 %ige Abfallschwefelsäure sowie getrennt davon 65 %ige Salpetersäure über den Claisenaufsatz kontinuierlich dem Kopf der Abtriebsäule zugeführt. Die schwarzbraun gefärbte Abfallschwefelsäure hatte die Zusammensetzung 68 % Schwefelsäure, 0,66 % Kohlenstoff, 0,11 % Stickstoff nach Kjeldahl. In der beschriebenen Apparatur wurden 2 Versuche durchgeführt, die nachstehend tabellarisch zusammengefaßt sind.

Versuch 1

Versuchs- dauer	eingeregeltes Potential	E i n s p e i s u n g			Erzeugte konz. H_2SO_4 Nitrometerbest. n. Lunge % HNO_3
		Abfallschwefel- säure	HNO_3 100%ig ger. in % be- zogen auf Menge Abfallschwe- felsäure tel quel	in die Ab- kessel	
Zeitab- schnitte in Stun- den	m V	g / Stunde	in den Siede- kessel	triebssäule	
5	980 - 970	836	3,2	9,6	-
4,5	970	851	3,3	12,6	0,63
5,2	970	875	2,6	8,4	0,43;
5	970	851	4,3	9,2	0,69;
5	970	837	3,2	15,0	0,84
5	970	891	3,3	8,2	0,63
5	940	849	3,3	7,1	0,66
5,25	940	883	3,6	7,3	0,57
5,25	940	891	2,7	6,6	0,55

Gesamtdauer des Versuchs 45,2 Stunden

0001226

Versuch 2

- 9 -

Versuchs- dauer	eingeregelter Potential	Abfallschwefel- säure	E i n s p e i s u n g HNO ₃ 100%ig ger. in % be- zogen auf Menge Abfallschwe- felsäure tel quel	Erzeugte konz. H ₂ SO ₄ Nitrometerbest. n. Lung
Zeitab- schnitt in Stun- den	m V	g / Stunde	in den Siede- kessel	% HNO ₃
5,25	1050	773	3,5	16,0
5	1050	811	3,5	10,9
5	1050	791	3,5	14,3
5	1050	788	4,3	10,4
5	1050	785	3,6	7,9
5,2	1050	798	8,1	15,1
4,92	1050	794	3,6	16,5
5	1050	801	3,9	14,1
5,2	1050	789	4,4	17,5
4,75	1050	768	3,7	14,5
8,1	1050	853	4,3	16,1
				0,63;
				0,69
				1,9;
				1,24
				0,94
				0,85;
				0,86
				0,70
				0,85;
				0,93

0001226

Beispiel 2

Bei der in Beispiel 1 beschriebenen Pauling-Apparatur wurde die als Füllkörperkolonne ausgebildete Abtriebssäule durch eine siebenbödige Glockenbodenkolonne aus ^(R)Duran Glas ersetzt. Die untersuchte Abfallschwefelsäure war eine 70 %ige Schwefelsäure, die 1,18 % Chinolin enthielt. Von dieser Abfallschwefelsäure wurden während 127 Minuten 820 ml auf die Abtriebssäule gegeben. Bei Beginn des Versuches betrug das Potential 760 mV und sank während der Versuchsdauer von 127 Minuten auf 560 mV ab. Anschließend wurden in einer zweiten Versuchsreihe während 135 Minuten 910 ml Abfallschwefelsäure der Abtriebssäule aufgegeben. Ein mit Hilfe des Reglers vorgegebenes Redoxpotential von 950 mV wurde während der zweiten Versuchsphase durch Zufuhr von 57 g 100 %iger Salpetersäure eingestellt und aufrecht erhalten. Die Salpetersäure wurde als Gemisch von 20 % Salpetersäure und 80 % Schwefelsäure durch ein Tauchrohr in den Siedekessel eingespeist.

Als Kohlenstoffgehalt des Kesselinhaltes wurden nach Ende der ersten und der zweiten Versuchsphase 0,13 % Kohlenstoff bzw. 0,085 % Kohlenstoff bestimmt. Diese Meßwerte entsprachen einem 53 %igen bzw. 81 %igen Abbau der kohlenstoffhaltigen Bestandteile in der ersten und zweiten Versuchsphase.

Patentansprüche:

1. Vorrichtung zum Bestimmen des Redoxpotentials des
Kesselinhaltes und zum Regeln der Zugabe von Oxidations-
5 mitteln beim Regenerieren von verunreinigter, wasserhal-
tiger Abfallschwefelsäure in Pauling-Apparaturen, da-
durch gekennzeichnet, daß der Siedekessel der Pauling-
Apparatur eine Elektrode bildet und mittels einer elek-
trischen Brücke mit einer Bezugselektrode verbunden ist,
10 wobei zur räumlichen Trennung der beiden Elektroden in
der elektrischen Brücke eine Kationenaustauschermem-
bran angeordnet ist.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
15 daß die elektrische Brücke mit Einlaßöffnungen für
Schwefelsäure und Kaliumchloridlösung versehen ist,
und die Kationenaustauschermembran zwischen diesen
Einlaßöffnungen angeordnet ist.

